

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-58893

(P2000-58893A)

(43) 公開日 平成12年2月25日 (2000. 2. 25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 L 31/04		H 0 1 L 31/04	E
C 0 1 B 19/00		C 0 1 B 19/00	Z
H 0 1 L 21/365		H 0 1 L 21/365	

審査請求 未請求 請求項の数35 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願平11-171880	(71) 出願人	598063502 インターナショナル ソーラー エレクト リック テクノロジー, インコーポレイテ ッド アメリカ合衆国, カリフォルニア 90301, イングルウッド, アビエーション プール バード, 8635
(22) 出願日	平成11年6月18日 (1999. 6. 18)	(74) 代理人	100067183 弁理士 鈴木 郁男
(31) 優先権主張番号	0 9 / 1 0 9 8 1 4		
(32) 優先日	平成10年7月2日 (1998. 7. 2)		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化物に基づき、化合物半導体膜を製造し、更に関連する電子デバイスを製造する方法

(57) 【要約】

【課題】 良好な組成の制御性および均一性を備えた、広い面積の基板上に I B - I I I A - V I A 族元素およびそれに関連する化合物の膜を提供する技術を提供すること、並びに、アクティブな電子デバイス、例えば変換効率が 1 0 % に近い、またはそれ以上のソーラー電池の製造に適するような、優れた電子的性質を備えた化合物膜を提供すること。

【解決手段】 (a) I B 族元素および I I I A 族元素を含む酸化物含有粒子を備えたソース材料を調製する工程と、(b) ベースに前記ソース材料を堆積させ、前記ソース材料から予備的膜を形成する工程と、(c) 適当な雰囲気内で前記膜を加熱し、I B 族元素および I I I A 族元素の非酸化物を含むブリッカー膜を形成する工程と、(d) 前記ブリッカー膜に適当な材料を提供し、I B - I I I A - V I A 族元素の化合物を含む膜を形成する工程とを含んでなる、化合物膜を形成するための方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(a) I B族元素およびI I I A族元素を含む酸化物含有粒子を備えたソース材料を調製する工程と、

(b) ベースに前記ソース材料を堆積させ、前記ソース材料から予備的膜を形成する工程と、

(c) 適当な雰囲気内で前記膜を加熱し、I B族元素およびI I I A族元素の非酸化物を含むブリカーサー膜を形成する工程と、

(d) 前記ブリカーサー膜に適当な材料を提供し、I B - I I I A - V I A族元素の化合物を含む膜を形成する工程とを含んでなる、化合物膜を形成するための方法。

【請求項2】前記ソース材料におけるI I I A族元素に対するI B族元素のモル数の比が、約0.6よりも大であり、かつ約1.0よりも小である、請求項1記載の化合物膜を形成するための方法。

【請求項3】前記ソース材料におけるI I I A族元素に対するI B族元素のモル数の比が、実質的に1よりも大である、請求項1記載の化合物膜を形成するための方法。

【請求項4】前記化合物膜におけるI I I A族元素に対するI B族元素のモル数の比が、約0.6よりも大であり、かつ約1.0よりも小である、請求項3記載の化合物膜を形成するための方法。

【請求項5】酸化物が前記ソース材料において、約95モル%よりも多いI B族元素および約95モル%よりも多いI I I A族元素を構成する、請求項1記載の化合物膜を形成するための方法。

【請求項6】非酸化物が前記ブリカーサー膜において、約95モル%よりも多いI B族元素および約95モル%よりも多いI I I A族元素を構成する、請求項1記載の化合物膜を形成するための方法。

【請求項7】前記ブリカーサー膜が少なくとも1つのI B族元素相またはI I I A族元素相を含む、請求項1記載の、化合物膜を形成するための方法。

【請求項8】前記酸化物を含む粒子が、I B - I I I A族元素の酸化物を含有する粒子を含む、請求項1記載の、化合物膜を形成するための方法。

【請求項9】ソース材料を調製する工程が、前記酸化物を含有する粒子を含む粉体を形成することを含む、請求項1記載の、化合物膜を形成するための方法。

【請求項10】前記粉体が約20ミクロンよりも小さい粒径を実質的に有する、請求項9記載の、化合物膜を形成するための方法。

【請求項11】前記粉体が約2ミクロンよりも小さい粒径を実質的に有する、請求項9記載の、化合物膜を形成するための方法。

【請求項12】前記予備的膜およびブリカーサー膜の各々が、単一層を有する、請求項1記載の、化合物膜を形成するための方法。

【請求項13】前記化合物膜が約0.5ミクロンよりも厚く、約20ミクロンよりも薄い厚みを有する、請求項1記載の、化合物膜を形成するための方法。

【請求項14】前記化合物膜が約1ミクロンよりも厚く、約6ミクロンよりも薄い厚みを有する、請求項13記載の、化合物膜を形成するための方法。

【請求項15】ソース材料を調製する工程が、I B族元素およびI I I A族元素を含む酸化物含有粒子を含む粉体を提供する工程と、

I B族元素およびI I I A族元素を含む酸化物含有粒子を含むインクを形成する工程とを含む、請求項1記載の、化合物膜を形成する方法。

【請求項16】前記酸化物含有粒子がI B族から選択されたCuおよびI I I A族から選択されたInまたはGaを含む、請求項1記載の、化合物膜を形成する方法。

【請求項17】前記ブリカーサー膜がI B族元素とI I I A族元素との合金を含む、請求項16記載の、化合物膜を形成するための方法。

【請求項18】I B族元素およびI I I A族元素を含む前記酸化物含有粒子がソース材料全体に分散されている、請求項1記載の、化合物膜を形成するための方法。

【請求項19】前記酸化物含有粒子がドーパントを含む、請求項1記載の、化合物膜を形成するための方法。

【請求項20】前記ドーパントがNa、K、LiおよびCeの群から選択された元素である、請求項19記載の、化合物膜を形成するための方法。

【請求項21】前記ソース材料がドーパントを含む、請求項1記載の、化合物膜を形成するための方法。

【請求項22】前記化合物膜がドーパントを含む、請求項1記載の、化合物膜を形成するための方法。

【請求項23】前記適当な材料を提供する工程が、適当な雰囲気内で前記ブリカーサー膜を加熱することを含む、請求項1記載の、化合物膜を形成するための方法。

【請求項24】(a) I B族元素およびI I I A族元素を含む酸化物を含有する粒子を備えたソース材料を調製する工程と、

(b) ベースに前記ソース材料を堆積させ、前記ソース材料から予備的膜を形成する工程と、

(c) 適当な雰囲気内で前記予備的膜を加熱し、I B族元素およびI I I A族元素の非酸化物を含むブリカーサー膜を形成する工程と、

(d) 前記ブリカーサー膜に適当な材料を提供し、I B - I I I A - V I A族元素化合物を含む膜を形成する工程とを含んでなる、電子デバイスを製造するための方法。

【請求項25】ソース材料を調製する工程が、I B族元素およびI I I A族元素を含む酸化物含有粒子を含む粉体を提供する工程と、

I B族元素およびI I I A族元素を含む酸化物含有粒子を含むインクを形成する工程とを含む、請求項24記載

の、電子デバイスを製造するための方法。

【請求項26】前記適当な材料を提供する工程が、適当な雰囲気内で前記ブリカーサー膜を加熱することを含む、請求項24記載の、電子デバイスを製造するための方法。

【請求項27】(a) I B族元素およびI I I A族元素を含む酸化物含有粒子を備えたソース材料を調製する工程と、

(b) ベースに前記ソース材料を堆積させ、前記ソース材料から予備的膜を形成する工程と、

(c) 適当な雰囲気内で前記予備的膜を加熱し、I B族元素およびI I I A族元素の非酸化物を含むブリカーサー膜を形成する工程と、

(d) 前記ブリカーサー膜に適当な材料を提供し、I B-I I I A-V I A族元素化合物を含む膜を形成する工程とを含んでなる、ソーラー電池を製造するための方法。

【請求項28】ソース材料を調製する工程が、I B族元素およびI I I A族元素を含む酸化物含有粒子を含む粉体を提供する工程と、

I B族元素およびI I I A族元素を含む酸化物含有粒子を含むインクを形成する工程とを含む、請求項27記載の、ソーラー電池を製造するための方法。

【請求項29】前記適当な材料を提供する工程が、適当な雰囲気内で前記ブリカーサー膜を加熱することを含む、請求項27記載の、ソーラー電池を製造するための方法。

【請求項30】(a) I B族元素およびI I I A族元素ならびにI I B族元素およびI V A族元素を含む酸化物の群から選択された1種以上の酸化物を含有する粒子を含むソース材料を調製する工程と、

(b) ベースに前記ソース材料を堆積させ、前記ソース材料から予備的膜を形成する工程と、

(c) 適当な雰囲気内で前記予備的膜を加熱し、前記第1に選択された元素に対するI B族およびI I I A族の元素の非酸化物、および前記第2に選択された元素に対するI I B族およびI V A族元素の非酸化物を含むブリカーサー膜を形成する工程と、

(d) 前記ブリカーサー膜に対し、適当な材料を提供し、前記第1に選択された元素に対するI B-I I I A-V I A族化合物、および前記第2に選択された元素に対するI I B-I V A-V A族元素化合物から選択された化合物を含む膜を形成する工程とを含んでなる、化合物を形成するための方法。

【請求項31】前記ソース材料に対する前記選択された元素の酸化物が、前記ソース材料において、約95モル%よりも多い、前記選択された元素のうちの第1元素および約95モル%よりも多い、前記選択された元素のうちの第2元素を構成し、

前記ブリカーサー膜に対する前記選択された元素の非酸

化物が、前記ブリカーサー膜において約95モル%よりも多い、前記選択された元素のうちの第1元素および約95モル%よりも多い、前記選択された元素のうちの第2元素を構成する、請求項30記載の、化合物膜を形成するための方法。

【請求項32】前記一種以上の酸化物がドーパントを含む、請求項30記載の、化合物膜を形成するための方法。

【請求項33】前記ソース材料がドーパントを含む、請求項30記載の、化合物膜を形成するための方法。

【請求項34】前記化合物膜がドーパントを含む、請求項30記載の、化合物膜を形成するための方法。

【請求項35】前記適当な材料を提供する工程が、適当な雰囲気内で前記ブリカーサー膜を加熱することを含む、請求項30記載の、化合物膜を形成するための方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は国立リニューアブルエネルギー研究所とエネルギー省との間で締結された契約番号DE-A C02-83CH10093号による、N R E Lサブ契約第ZAF-5-141 42-07号に基づく米国政府のサポートによりなされたものである。米国政府は本発明に所定の権利を有する。

【0002】

【発明の技術分野】本発明は三元以上の化合物半導体を含む構造体を製造する方法、かかる構造体およびかかる構造体を含む電子デバイスに関する。

【0003】

【発明の背景】光起電法は、ソーラー電池と称されるアクティブな電子デバイスを使用することにより、光、すなわちソーラーエネルギーを電気に直接変換することに関連している。ソーラー電池は一般にシリコンのウェーハ上に製造される。しかしながらシリコンをベースとするソーラー電池を使用して発生される電気のコストは従来方法により発生される電気のコストと比較してかなり高い。従来の電力発生方法と競争し得る光起電を行う1つの方法は、低コストの薄膜ソーラー電池を開発することである。このような開発を行うには材料の利用率の高い、コスト的に有効な方法を用い、広い面積の基板上にソーラー電池の吸光材料および他の材料の電子的にアクティブな層を堆積できる膜成長技術を開発しなければならない。

【0004】効率の高い薄膜ソーラー電池の吸光層としてI B-I I I A-V I A族元素材料の将来性は極めて高いと考えられている。実際に真空蒸着技術により成長されたCu(I n, G a) S e₂の吸光膜により17%以上の変換効率を有する比較的高い効率の薄膜デバイスが既に製造されている。

【0005】I B-I I I A-V I A族元素化合物の膜の電気的性質および光学的性質は、それらの化学的組成、欠陥化学および構造に応じて決まり、これらは次に

膜成長技術およびパラメータと多に関連している。これまでIB-III A-VIA族元素化合物半導体の膜を成長させるのに使用されてきた堆積技術は種々ある。しかしながらソーラー電池のようなアクティブな電子デバイスを製造するのに必要な良好な光-電子の性質および構造的性質を有する材料を得ることが重要である。

【0006】IB-III A-VIA族元素吸光膜に基づくソーラー電池では、吸光層内のかなりの量の二元層、例えばIII A-VIA族元素化合物、特にIB-VIA族元素化合物が一般に化合物の電子的性質を低下させ、よってソーラー電池の特性を低下させている。更に薄膜ソーラー電池構造体において、粒径が少なくとも約0.5マイクロメートルに等しい柱状粒子を有する吸光材料を設けることが好ましいと見なされている。更に、商業的に可能となるには、使用される堆積技術は低コストの機器およびプロセスを使って面積が、例えば数平方フィートの極めて広い基板上に、比較的均一な組成を有する層を堆積できなければならない。

【0007】IB-III A-VIA族元素の薄膜の重要な組成パラメータとしては、III A族元素（単数または複数）に対するIB族元素（単数または複数）のモル比が挙げられる。このモル比は一般にI/III比と称される。一般にCuを含むIB-III A-VIA族元素吸光材に対するI/IIIモル比の許容可能な範囲は約0.8~1.0であるが、Naのようなドーパントによるドーピングを行う所定のケースではこの比は約0.6まで低下し得る。このI/III比が吸光膜の任意の部分で1.0を越えると、抵抗率の低いIB-VIA族元素の層は、一般に析出し、デバイスの性能を低下させる。

【0008】ソーラー電池を製造するための比較的良好な質のIB-III A-VIA族元素の膜を形成できる1つの技術として、加熱した基板にIB族元素と、III A族元素と、VIA族元素を共蒸着させる方法がある。ブロス他による批評論文（「薄膜ソーラー電池」、光起電法における進歩、第3巻、第3~24ページ、1995年）において、ブロス他によって記載されているように、この技術における薄膜成長は高真空チャンパ内で行われ、膜の全I/III比を許容可能な範囲内に維持するために、IB族元素およびIII A族元素の蒸発レートに注意深く制御している。

【0009】しかしながら、大面積の膜を低コストで製造することに、この蒸着方法を容易に適合させることはできない。その主たる理由は、大面積の基板に蒸着により均一に堆積することが困難であり、真空機器のコストが高いからである。

【0010】ソーラー電池のためにIB-III A-VIA族元素化合物薄膜を成長させる別の技術として、まず最初に基板にIB-III A-VIA族元素材料の少なくとも2つの成分を堆積させ、次に高温アニールプロ

セスにおいて、これら成分を互いに反応させ、および/または反応性雰囲気と反応させる2段階プロセスがある。1986年にヴァイジェイ・K・カプール他に発行された米国特許第4,581,108号、1989年にジェームズ・H・エルマー他に発行された米国特許第4,798,660号、および1991年にビューレント・M・ベイソール他に発行された米国特許第5,028,274号は、基板にIB族元素およびIII A族元素を蒸着し、その後、セレン化または硫化する方法、基板にCu層およびIn層をDCマグネトロンでスパッタリングし、その後セレン化する方法、および、あらかじめTeの薄膜でコーティングされた基板にIB族元素およびIII A族元素を堆積し、その後セレン化または硫化する方法をそれぞれ示している。セレン化または硫化熱処理工程前に基板に堆積された初期の層は、一般にプリカーサー膜または層と称されている。

【0011】この2段階プロセスではプリカーサー膜調製のためにIB族元素およびIII A族元素を含む個々の層を堆積するのに、広面積マグネトロンスパッタリング技術を使用できる。例えばCuInSe₂を成長させるケースでは、加熱されていない基板上にCu層およびIn層をスパッタリングで堆積させ、次にこの結果得られたプリカーサーを、米国特許第4,798,660号および同第5,028,274号に示されているように、高温でH₂SeガスまたはSe蒸気内でセレン化することができる。

【0012】IB-III A-VIA族元素の膜を成長させるのに使用される技術は、最終膜で全体のI/III比を約0.80~1.0の許容範囲内にするという代表的な目的をもって、堆積プロセス中に材料の組成を厳格に制御しなければならない。光起電モジュールを大量生産するには、広い面積の基板にわたってこの比を均一とする必要がある。従って、IB族元素と複数または単数のIII A族元素を含む連続的な層の堆積を行う2段階プロセスでは、堆積される各層の均一性および厚みを制御しなければならない。

【0013】I/III比が1.0を越えると、例えばIB-III A-VIA族元素化合物層（ここでIB族元素はCuである）において、例えばCuと硫化物、セレン化物またはテルル化物相の分離が生じる。これら相を含む層は抵抗率が低く、一般にアクティブデバイスの製造には使用されない。しかしながらこれらCuを多く含む層は構造上の特性が良好であり、大きい粒径を有する。IB-III A-VIA族元素材料の構造上の性質とそれらの組成との関係は、成長中の膜の構造上の性質を改善するよう、膜成長プロセス中にI/III比を1.0よりも大きくするよう意図的に増加し、次に堆積プロセスが終了するまで許容可能な範囲に戻すようこの比を減少させることにより、特に共蒸着方法において有利に使用することができる。かかる方法によって成長された膜は粒径が大きく、電子的な性質が良好であること

が多い。従って、最終膜内の全体の比が0.8~1.0の範囲内に収まるよう、IB-III A-V A族元素化合物の堆積および成長中にI/III比を変えることが一般に許容される。

【0014】IB-III A-V A族元素化合物では、膜全体にわたりI/III比を均一にし、制御することが重要であるので、これまで堆積方法前に材料内のこの比を固定し、この材料を使って形成された薄膜内にこの比の固定された組成物を移動させる試みがなされている。あらかじめ固定された組成物と共に、ある材料を使用してIB-III A-V A族元素化合物膜を調製するかかる試みとして基板上に層をスクリーンプリントし、これら層を化合物に変換する方法があった。T・アリタ他は1988年刊行物（第20回IEEE PV 専門家会議、1988年、1650ページ）において、1:1:2の組成比で純粋なCu、InおよびSe粉末を混合することにより初期材料を形成し、これら粉末をボールミル内で微粉碎し、スクリーンプリント可能なペーストを形成し、このペーストを基板上にスクリーンプリントし、このブリカーサー膜を焼結し、化合物層を形成するスクリーンプリント技術を述べている。粉末を微粉碎する工程は粒径を減少するように溶剤、例えば水またはエチレングリコールモノフェニールエーテル内で行われ、ペーストはプロピレングリコールバイндаを使って行われた。ペースト材料はスクリーンプリント方法により高温の珪酸ホウ素ガラス基板上に堆積され、膜を形成した。堆積後の処理工程は700℃の窒素ガス内で膜をアニールし、基板上に化合物膜を形成することによって行われた。

【0015】この結果得られた化合物の光起電特性を評価するために、上記粉末微粉碎工程および焼結工程から得られた材料から厚いペレットを製造し、これらペレット上にソーラー電池を製造した。これらデバイスでは、効率が約1%にすぎないことが報告された。700℃の焼結温度は極めて高温であり、かかる高温は蒸発によりInの喪失を生じさせると予想される。また、このような高温は低コストのソーラー電池構造体で使用されるソーダー石灰ガラス基板も変形させるであろう。

【0016】スクリーンプリント方法によって堆積されたCuInSe₂の薄膜は、ベルギーのゲントステートユニバーシティの研究グループによっても報告されている。A・ベルベート他は、1989年刊行物（第9回ヨーロッパコミュニティPVソーラーエネルギー会議、1989年、第480ページ）において、T・アリタ他の研究に言及し、インジウム粉末は酸化しやすく、最終膜内に好ましくない相、例えばIn(OH)₃またはIn₂O₃を生じさせることを示唆した。従って、ゲントユニバーシティの研究グループの技術は、CuInSe₂インゴットを粉碎することにより、初期材料としてCuInSe₂粉末を形成する工程と、ボールミル内でCu

InSe₂粉末を微粉碎する工程と、過剰のSe粉末およびその他の薬剤、例えば1, 2-プロパンジオールを配合物内に添加し、スクリーンプリント可能なペーストを調製する工程と、珪酸ホウ素およびアルミナ基板上に層をスクリーンプリントする工程と、(500℃よりも高い温度で)プリントした層を高温焼結し、化合物膜を形成する工程とを使用している。この方法における問題は、CuInSe₂膜を形成するための適当な焼結助剤、すなわち融剤を探すことである。検討した多数の融剤のうちでも、粒成長にはセレン化銅が最良であり、この相を含む膜はI/III比が1.0よりも大きいので、アクティブデバイスの製造には使用できなかった。

【0017】より最近になって、ゲントユニバーシティのグループは融剤として比較的融点が高い(約400℃)の化合物であるCuTlSe₂を用いて実験を行った。彼らの1994年の刊行物（第12回欧州PVソーラーエネルギー会議、1994年、第604ページ）では、M・カステレイン他は、CuInSe₂ペーストの配合物内でCuTlSe₂を使用し、許容可能な範囲内のI/III比を有する膜において粒が成長することを実証した。しかしながら、この結果得られる層上で製造されるソーラー電池も依然として変換効率が約1%でしかなく、不良であった。このプロセスで使用される600℃を越える焼結温度も低コストのガラス基板に対して高い温度であった。

【0018】セレン化雰囲気または硫化雰囲気内での反応により、IB-III A族元素酸化物の膜をIB-III A族元素のセレン化物層または硫化物層に変換することも研究済みである。S・ウェンおよびM・コシヴェラ（応用物理ジャーナル、第74巻、第2046ページ、1993年）およびM・E・ベックおよびM・コシヴェラ（固体薄膜、第272巻、第71ページ、1996年）は、最初に硝酸インジウムおよび硝酸銅を含む水溶液をスプレー熱分解することにより、基板上に銅-インジウム酸化物の膜を形成し、その後、この膜を400~450℃で12時間までの間でセレン蒸気と反応させ、CuInSe₂を形成した。かれらは材料利用率が12.5~35%であること、およびサンプルのセレン化中にInが若干喪失することを観察した。pタイプの膜の抵抗率は1~10オームcmであった。明らかにこれら層上にはソーラー電池は製造されない。抵抗率は低く、このような特殊な技術による大規模な膜の堆積に対しては材料利用率は悪い。反応時間も実施が不可能となるほど長い。更に重要なことに、著者がレポートしているように、I/III比の制御も極めて良好とは言えない。

【0019】1995年、T・ワダ他に発行された米国特許第5,445,847号には酸化物膜をカルコバイライト層に変換することも報告されている。これら研究者は、カルコバイライトタイプの化合物を得るためにカルコゲン

の存在下でⅠB族元素金属およびⅠⅠⅠA族元素金属の2つのスタックされた層を熱処理する製造方法では、得られる化合物において、Ⅰ／ⅠⅠⅠ比に偏差が生じ、組成自身は常に微視的に一定であるとは言えないという問題があることを示唆している。これら研究者はⅠⅠⅠA族元素金属の低融点温度に言及することにより、自分たちの見解を説明している。これら研究者はⅠB族元素金属およびⅠⅠⅠA族元素金属のラミネートされた薄膜を、例えばセレンまたは硫黄を含むカルコゲン雰囲気下で処理または熱と共にカルコゲンを含むガス状の H_2S 、 CS_2 または H_2S によって処理すると、ⅠⅠⅠ族元素金属の膜が熔融状態になり、かなりの数の液滴が形成され、ヘテロジニアスな層が生じることを示唆している。この問題の対応策として、ワダ他は金属層の代わりに融点の高いⅠB-ⅠⅠⅠA族元素酸化物の組成物を使用した。彼らはⅠⅠⅠA族元素を含む還元雰囲気下の熱処理温度からはⅠB-ⅠⅠⅠA族元素酸化物の組成物は熔融せず、微視的規模で初期の組成を維持できると結論づけている。かれらのレポートしたプロセスでは、ⅠⅠⅠ族元素（単数または複数）を含む還元雰囲気内で酸化組成物内に含まれる酸素原子を除去し、同時に単一操作の一部としてこれら酸素原子をⅠⅠⅠA族元素（単数または複数）の原子に置換し、ⅠⅠⅠA族元素金属が熔融するのを防止している。このようにしてカルコパイライトタイプの化合物を合成している。

【0020】より最近では、同じ研究グループはスパッタリングにより堆積されたⅠB-ⅠⅠⅠA族元素酸化物の層内にドーパントをドーピングし、これら層をセレン化によりⅠB-ⅠⅠⅠA-ⅠⅠⅠA族元素化合物に変換する方法を述べている（1998年3月17日にT. ネガミ他に発行された米国特許第5,728,231号）。

【0021】ⅠB族元素／ⅠⅠⅠA族元素金属スタックまたはⅠB-ⅠⅠⅠA族元素合金層をセレン化または硫化を行う2段階プロセスは、デバイスアプリケーション用の高品質のⅠB-ⅠⅠⅠA-ⅠⅠⅠA族元素化合物を生じさせるプロセスとして知られている。しかしながらⅠB-ⅠⅠⅠA-ⅠⅠⅠA族元素の膜を大規模に堆積するのに、この2段階プロセスを使用する上での課題は、大面積基板上のⅠ／ⅠⅠⅠ比を制御することである。米国特許第4,581,108号では、ガラス／Mo（Moでコーティングされたガラス）基板上にCu層およびIn層を堆積するのに、例えば電着方法を使用している。この結果得られるCu／Inスタック層を、次にセレン化し、CuInSe₂化合物層を得る。かかる技術において、広い基板にわたってCu／In比を制御できるようにするには、Cu層およびIn層の個々の厚みを制御することが必要であるが、このような制御を電気メッキ方法によって広い面積にわたって行うことは困難である。米国特許第4,798,660号および同第5,028,274号はガラス／Mo基板上にCu／In合金膜を形成するCu層およびIn層

を堆積するのにマグネトロンスパッタリング法または蒸着法を使用している。次にこれら合金膜をセレン化し、所望するCuInSe₂化合物を形成する。このマグネトロンスパッタリング技術は広い面積の堆積に良好に適しているが、広い面積の基板上で固定されたCu／In比を保証するには、この技術も厳密に制御する必要がある。よってこの技術もコストが極めて高い。

【0022】（SERIサブ契約第XL-4-03125-1によるポリソーラーインコーポレイテッドによる）1987年2月の最終技術報告書、「低コスト技術による2セレン化銅インジウム膜の堆積」において、研究者はCu-In合金層を形成し、これら金属合金をセレン化し、CuInSe₂を形成するのに（酸素を含む）Cu-In化合物膜をどのように熱還元しようとしたかを説明している。かれらは均一なCu膜を堆積するために溶液状の銅化合物を基板に塗布しなければならないという前提でスタートした。従って、CuOおよびCu₂Oは水に不溶性であるので、かれらはCu₂Oを使用し、水酸化アンモニウムの溶液を形成した。In₂O₃は不溶性であるので、この溶液内でコロイド状に懸濁状態となった。次にこの混合物を基板に載せ、550℃の基板温度で水素流内で化学的還元を実行した。プロセスパラメータを最適にすることにより、均一なCu-In膜が得られたと報告されている。しかしながら、すべてのケースで膜内のIn量は予想値よりも低く、プロセス中にInが失われたことを示していた。更にCu₂Oのアンモニア溶液は数日の期間にわたって不安定であることが判った。従って、研究者はこの処理方法を中断したと報告している。

【0023】上記研究者たちはメタノール内にCu（NO₃）₂およびIn（NO₃）₃を溶解し、この溶液を基板に堆積させる別の実験について報告している。基板を乾燥後、550℃の水素雰囲気内で基板をアニールし、Cu-In膜を得た。このようにして得られた膜はIn酸化物およびInの蒸発に起因し、Inが不足していることも判った。従って、研究者は処理後のCu／In比が1.0に近い膜が得られるように初期化学量をInのより多い値に調節した。次にH₂+H₂Seガス混合物内でCu-In膜をセレン化し、Cu-In-Se膜を得た。結論として、研究者は開発しようと試みた技術には2つの主な問題があることを指摘した。すなわち組成が様ではなく、かつ抵抗率の値を再現できないという問題を指摘した。これら問題はⅠB-ⅠⅠⅠA-ⅠⅠⅠA族元素の堆積技術において、制御しなければならない最も重要なパラメータのうちの2つであることに留意すべきである。こうして製造される吸光材料に形成されるソーラー電池は、極めて微弱な光応答しか示さず、かつ1%未満の効率しか示さない。

【0024】上記再調査が示すように、良好な組成の制御性および均一性を備えた、広い面積の基板上にⅠB-

IIIA-VIA族元素およびそれに関連する化合物の膜を提供する技術が求められている。また、アクティブな電子デバイス、例えば変換効率が10%に近い、またはそれ以上のソーラー電池の製造に適するような、優れた電子的性質を備えたかかる化合物膜も望まれている。

【0025】

【発明の概要】本発明によれば、化合物膜を形成するための方法は、ソース材料を調製する工程と、ベースに前記ソース材料を堆積させ、前記ソース材料から予備的膜を形成する工程と、適当な雰囲気内で前記予備的膜を加熱し、ブリカーサー膜を形成する工程と、前記ブリカーサー膜に適当な材料を提供し、化合物膜を形成する工程とを備える。上記ソース材料はIB及びIIIA族元素を含む酸化物含有粒子を含んでなる。上記ブリカーサー膜は、非酸化物IB及びIIIA族元素を含んでなる。上記化合物膜は、IB-IIIA-VIA族化合物を含んでなる。

【0026】適当な材料を提供する工程は適当な雰囲気内でブリカーサー膜を加熱する工程を含んでもよい。酸化物はソース材料内に約95モル%より多いIB族元素および約95モル%より多いIIIA族元素を構成できる。同様に、非酸化物はブリカーサー膜内に約95モル%より多いIB族元素および約95モル%より多いIIIA族元素を構成できる。ソース材料におけるIIIA族元素に対するIB族元素のモル比は、約0.6より大であって、約1.0よりも小さくできるか、または1.0よりも実質的に大きくてもよく、この場合、化合物膜におけるこの比は、約0.6よりも大であって、約1.0よりも小さくできる。ソース材料は粉体状の粒子からインクとして調製できる。これら酸化物を含む粒子は、化合物膜と同じようにドーパントを含むことができる。本方法では、適当な置換物を使ってIB-IVA-VA族元素化合物を含む化合物膜を置換できる。またこの方法は、ソーラー電池および他の電子デバイスの製造にも適用できる。

【0027】次の詳細な説明および添付図面から本発明の上記およびそれ以外の特徴および利点が明らかとなる。図面および詳細な説明では、番号は本発明の種々の特徴を示し、図面および詳細な説明にわたって同様な番号は同様な特徴を示す。

【0028】

【発明の実施の形態】図1には、従来のIB-IIIA-VIA族元素化合物ソーラー電池の代表的な一般構造だけでなく、本発明により製造されたソーラー電池の代表的な一般構造も示されている。このデバイスは、例えばガラス材料から構成されたサブ層10を含む基板に製造される。例えばモリブデン(Mo)から製造される導電層11上にpタイプの吸光膜12が堆積され、この吸光膜12はソーラー電池に対するバックオーミック接点

として働き、基板のサブ層に対するコーティングとなっている。サブ層10およびそのコーティング11を共に基板として見なすことができる。

【0029】pタイプの吸光膜12上にnタイプの透明ウィンドー層13が形成されており、このウィンドー層13を通して放射線がデバイスに入射する。必要であれば、このウィンドー層13上にわたって金属グリッドフィンガーパターン14を堆積することにより、ソーラー電池が完成される。最も一般的に使用されるIB-IIIA-VIA族元素のpタイプ吸光膜12は、 $CuIn_{1-x}Ga_xSe_{2(1-y)}S_{2y}$ (ここで、 $0 \leq x \leq 1$ かつ $0 \leq y \leq 1$ である) の一般化学式によって表示できる。このグループの化合物は $Cu(In, Ga)(Se, S)_2$ の一般化学式によっても表示される。

【0030】本明細書に記載する代表的な特定化合物の成分元素は、CRCプレスインコーポレーションによって発行された1991年~1992年の第72版の、化学および物理学CRCハンドブック内、例えばその表紙の裏側の表に示されているように、ケミカルアブストラクトサービス(CAS)によって定義される周期率表のコラムの表記法に従って分類する。

【0031】図1に示されるデバイスのコンポーネントを提供するのに、種々の方法によって堆積される種々の材料を使用できる。例えば基板のサブ層10は剛性または可撓性のいずれかでよく、導電性でも絶縁性でもよい。使用できるサブ層10の材料としては、絶縁サブ層、例えばガラス、アルミナ、マイカまたはポリイミド材料、もしくは導電性材料、例えばモリブデン(Mo)、タングステン(W)、タンタル(Ta)、チタン(Ti)、アルミ(Al)、ニッケル(Ni)、グラファイトおよびステンレススチールのシートまたは可撓性ホイルが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0032】導電性層またはコーティング11はMo(好ましい材料である)、W、Ta、Ti、金(Au)およびそれらの窒化物、ホウ化物、炭化物またはリン化合物のような、IB-IIIA-VIA族元素半導体吸光膜12に対して良好なオーミック接触をする導電性材料から製造される。実際には、この導電性層11はこれらの材料の2つ以上の層から構成できる。サブ層10が半導体吸光膜12に対して良好なオーミック接触を行う導電性材料である場合、導電層11は不要である。

【0033】本発明の原理を使って堆積できるIB-IIIA-VIA族元素半導体吸光膜12の材料は銅(Cu)、銀(Ag)、アルミ(Al)、ガリウム(Ga)、インジウム(In)、タリウム(Tl)およびそれら合金の三元以上のセレン化物、硫化物およびテルル化物から成る群から選択される。吸光膜12の層に好ましい材料は、 $CuIn_{1-x}Ga_xSe_{2(1-y)}S_{2y}$ (ここで、 $0 \leq x \leq 1$ および $0 \leq y \leq 1$ である) で

ある。この層はその電子的性質を高めるために、更にカリウム(K)、ナトリウム(Na)、リチウム(Li)、リン(P)、ヒ素(As)アンチモニー(Sb)およびビスマス(Bi)のようなドーパントを含んでもよい。

【0034】ウィンドー層13はCd(Zn)SおよびZnSeのようなカドミウム(Cd)化合物、亜鉛(Zn)化合物および硫黄(S)化合物、またはセレン(Se)化合物のような、一般にソーラー電池で使用される透明半導体材料、またはZnO、スタン酸亜鉛、酸化インジウム錫および酸化錫のような透明導電性酸化物から成る1つ以上の層を有する。デバイス性能を最良にするために種々の層をベア状にすることもできる。最適なウィンドー材料として可能性のある構造は、Cd(Zn)S/TCO、ZnSe/TCO、セレン化In(Ga)/TCO、硫化In(Ga)/TCOおよび酸化In(Ga)/TCO(ここで、TCOはZnO、酸化インジウム錫および酸化錫のような透明な導電性酸化物から成る1つ以上の層を示す)を含むが、これらに限定されるものではない。ウィンドー層13の材料は当業者に周知の種々の技術によって堆積できる。従来理解されているように、Cd(Zn)SおよびIn(Ga)のような表記は純粋なCdSから純粋なZnSまでのすべての組成物および純粋なInから純粋なGaまでのすべての組成物をそれぞれ意味する。

【0035】ウィンドー層13によって導入される直列抵抗を減少するために、デバイス構造にフィンガーパターン14を堆積することができる。狭いセルを使用するモジュール構造では、フィンガーパターン14のためのニーズはない。完成したソーラー電池の効率を更に改善するためにウィンドー層13上に反射防止コーティング(図示せず)を堆積することもできる。

【0036】図1のIB-IIIA-VIA族元素吸光膜12の好ましい電気タイプはp型であり、ウィンドー層13の好ましいタイプはn型である。しかしながら、n型の吸光剤およびp型のウィンドー層を使用することも可能である。図1の好ましいデバイス構造は一般に基板タイプの構造と称されている。例えばガラス材料から成る透明基板上にまずウィンドー層を堆積させ、次にIB-IIIA-VIA族元素化合物の吸光膜を堆積し、最後に導電層によるデバイスへのバックオーミックコンタクトを形成することにより、スーパーストレートタイプの構造体を構成することもできる。このスーパーストレートタイプの構造では透明スーパーストレート面からデバイスへ太陽エネルギー、すなわち太陽光が入射する。

【0037】図2は、IB-IIIA-VIA族元素の化合物の膜を堆積するためのプロセス21の一般的工程を示し、このプロセスでは、膜堆積前にソース材料23内に所望するI/III比を固定し、この固定した組成

物をまず予備的膜25に移行させ、次にIB-IIIA-VIA族元素の化合物膜29を形成するのに使用されるブリカーサー膜27へ移行する。開始材料20は膜状の選択された基板上に堆積するのに適するよう、開始材料20を処理する予備的堆積処理工程22で使用される最初の材料である。予備的堆積処理工程22の結果、ソース材料23は膜堆積工程24により、予備的膜25の形態をした基板に移行できる。例えばこの膜堆積は乾燥を含んでもよい。還元工程26による後堆積処理によりブリカーサー膜27が形成される。例えばこの処理は、還元アスペクト前に予備的な膜25をアニールするよう、高温の熱を加えることを含んでもよい。族元素を提供する、ここではVIA族元素を提供する処理工程28により、ブリカーサー膜27は最終のIB-IIIA-VIA族元素化合物の膜29へ変換される。

【0038】図2を参照すると、本発明の開始材料20の好ましい形態は粉体である。かかる粉体の組成は図3に略図で示されている。図3では、開始材料20はIB-IIIA族元素の酸化物を含む粒子31、IB族元素の酸化物の粒子32およびIIIA族元素の酸化物の粒子33を含む。粒子31のIB-IIIA族元素の酸化物相は $\text{Cu}_2\text{In}_2\text{O}_5$ 、 CuGa_2O_4 および CuGaO_2 を含んでもよいが、これらに限定されるものではない。粒子32のIB族元素の酸化物相は、 Cu_2O 、 CuO および Cu_4O_3 を含んでもよいが、これらに限定されるものではない。粒子33のIIIA族元素の酸化物相は In_2O_3 、 Ga_2O_3 および GaInO_3 を含むことができるが、これらに限定されるものではない。IB-IIIA族元素の酸化物を含む粒子31はIB-IIIA族元素の酸化物相の他にIIIA族元素の酸化物相またはIB族元素の酸化物相も含む。しかしながら、IB-IIIA族元素の酸化物を含む粒子31におけるI/III比を固定し、あらかじめ既知とすること、および粉体20内のI/III比全体を固定し、既知とすることが重要である。

【0039】図2を参照すると、堆積後処理26における還元は予備的膜25における酸化物の化学的還元を行う。この堆積後処理26の結果、実質的にIB-IIIA族元素合金およびIB族元素相および/またはIIIA族元素相から成るブリカーサー膜27が形成される。VIA族元素を提供する処理工程28はブリカーサー膜27と1つ以上のVIA族元素との反応を実行し、IB-IIIA-VIA族元素化合物の膜29を形成する。

【0040】図3を参照すると、好ましいIB族元素はCuであり、好ましいIIIA族元素はInおよびGaである。酸化物粒子31、32、33は一般に粒径(最大寸法にわたって)約0.001 μm ~1000 μm の範囲に広がることができ、好ましい範囲は約0.001~20 μm である。これら粉体は材料合成の当業者に公知の種々の方法で得ることができる。これら技術として

は、バルク材料を機械的にグラインドする技術、溶融体を霧化またはスピニングする技術、不活性または反応性ガスを濃縮する技術、アークプラズマ技術、電解技術、沈殿方法およびスプレー熱分解技術が挙げられるが、これらに限定されるものではない。本発明で使用する粉体の調製にはナノ粒子の発生に使用される化学的技術も適用できる。

【0041】図4～10は、本発明に係わるプロセスを略図で示す。図4はインクを形成する工程として液体と混合される開始材料粉体20を略図で示す。この図はフラスコ42から粉体20を含むビーカー44へ液体40を注入するように略図で示されている。この工程は図2に番号22で示される予備的堆積処理の一部となっている。

【0042】図5は、インク形成のために微粉碎加工を受ける粉体を含む液体を略図で示す。この工程は開始材料の粒径を減少し、分散液を形成するための、図2に番号22で示された予備的堆積処理の一部でもある。この工程はミル50を通過するように粉体を含む液体46を流すことによって達成されるように示されている。ミル50はコンパートメント52を含み、このコンパートメント内にて容器を回転またはシェイクすることにより、高速度で、硬質材料、例えばセラミック材料から構成されたボール54が回転またはシェイクされている。この粉体を含む液体46は回転またはシェイク中のボールと共にコンパートメントを通過し、ボールの作用により粉体が微粉碎され、分散される。こうして形成されたインク56はミルの出力ポート58から容器60内へ小出しされる。このインク56は図2において番号23で表示されるソース材料である。

【0043】図6は、膜状の基板62上に堆積されるインク56を略図で示す。当然ながらこの図は、図2において番号24で示される膜堆積を示し、この結果、基板上に、図2において番号25で示される予備的膜が形成される。膜堆積の一部として、熱を加えることにより乾燥を行ってもよい。このことは、過熱されたプレート64上に設けられた基板上の予備的膜と共に、図7に示されている。

【0044】図8は、番号26で表示された還元工程による堆積後処理の一部として、膜をアニールするために高温を受けている基板62上の乾燥した予備的膜25を略図で示している。

【0045】図9は、IB-IIIA族元素合金およびIB族元素相、および／またはIIIA族元素相を含むブリカーサー膜を形成するために、酸化物還元雰囲気65および熱を受けている、上部にアニールされた予備的膜が形成された基板62を略図で示している。この工程は、図2における番号26で表示された還元工程による堆積後処理において実行され、この結果、図2における番号27で表示されるブリカーサー膜が形成される。

【0046】図10は、上部にブリカーサー膜が設けられた基板62を略図で示し、この基板62は、図2における番号28で表示されたVIA族元素を提供する処理工程に対応する、熱の印加を伴う、VIA族元素を含む蒸気を有する雰囲気66を受け、図2において番号29で表示される化合物膜のようなIB-IIIA-VIA族元素化合物の膜を基板上に形成する。

【0047】再度、図2および4～10を参照すると、上記のような予備的堆積処理22は開始材料20の微粉碎を行う。この粉碎は液体媒体、例えば水、アルコールまたはその他の有機液体内で実行できるし、また乾燥状態で行うこともできる。この粉碎工程の目的は開始材料20を構成する粒子の粒径を減少するためである。この工程は、成長すべき膜を微視的規模で均一にする上で重要である。粒径は成長すべき膜の膜厚よりも小さくしなければならず、好ましくは2.0μmより小とすべきである。この粒径はグループ内の粒子の実質的にすべてが所定の粒径以下となるように保証するのに使用される標準的な粒径分析技術、例えば光散乱分析法によって測定できる。この技術は、この粒径を越える粒子が1%よりも少ないことを示すことが好ましいが、5%より少なくても許容し得る。この粒径は一般に粒子の表面上の2点間で引くことができる最長の直線長さで見なすことができる。予備的堆積処理22の結果として得られるソース材料23は、ペースト状、インク状または乾燥粉状でよい。

【0048】開始材料の粉体20の粒径が既に小さければ、この微粉碎プロセスは不要とすることができる。また、開始材料20の種々の成分を別々に粉碎し、ソース材料23を形成する際に、微粉碎済み成分を混合することも可能である。例えば、I-IIIA族元素の酸化物を含む粒子31およびIIIA族元素の酸化物の粒子33しか有しない開始材料に対しては、各々の粉体を調製し、別個のインクを形成するように微粉碎してもよい。次に、これらインクを混合し、図2のソース材料23を形成してもよい。

【0049】ソース材料23は更に電気的ドーパントを含んでいてもよい。これらドーパントは、例えば開始材料から生じるものでもよく、図3の混合物と同じような混合物の1つ以上の別個のタイプの粒子成分として存在していてもよいし、また他の粒子成分の付加的構成成分として混合されてもよい。従って、当然ながら1つの方法として、これらドーパントはドーパント元素の酸化物または他の化合物の付加的粉体として含まれてもよいし、またインクの溶剤に溶解していてもよい。これらドーパントはプロセスの他のポイントにおいて、IB-IIIA-VIA族元素化合物の膜内に混入するよう添加してもよい。例えば予備的膜25またはブリカーサー膜27の上にこれらドーパントを堆積させてもよい。IA族元素および／またはVA族元素は、一般にIB-II

ⅠA-VⅠA族元素化合物の膜に対するかかるドーパントとして働くことができる。

【0050】図2を参照すると、基板上にソース材料23を堆積することにより、予備的膜25を得る。基板は膜堆積工程24により膜状とされた、サブ層とコーティング層から成る2層の基板でよい。この膜堆積工程24に対しては種々の技術を使用できる。ペースト状のソース材料23に対しては、スクリーンプリント技術を使用できる。ソース材料23がインクまたはペイント状である場合、スプレー、ブラシ、ローラーまたはパッド、グラビア印刷、スタンプ印刷、ドクターブレードイングまたはカップコーティング、インクライティングおよびカーテンコーティングによるペインティングのように、当業者に公知の種々の湿式堆積技術を使用できる。ソース材料23が乾燥粉体状である場合、静電塗装を含む塗装のような乾燥粉体コーティング方法を使って基板にソース材料をコーティングできる。予備的膜25は $0.5\mu\text{m}$ 以上であり、かつ $20\mu\text{m}$ 以下の厚みを有するべきであり、好ましい厚みの範囲は $1.0\mu\text{m}$ 以上で、かつ $6\mu\text{m}$ 以下であり、この予備的膜は還元処理工程26による堆積後の化学的還元のために、この膜を乾燥し、溶融し、または他の方法で調製するように熱処理を施してもよい。例えば図示するように、図7には図2の膜堆積工程24の一部として熱による乾燥が示されている。

【0051】重要な特徴は、ソース材料23におけるⅠ/ⅠⅠⅠ比を固定し、比較的均一にしたことである。基板に予備的膜25を堆積するのにソース材料を使用すると、基板のサイズまたは予備的膜25の厚みの均一性とは無関係に、比較的均一に予備的膜25内へ、ほぼ一定のⅠ/ⅠⅠⅠ比が直接移行し、ブリカーサー膜27のみならずⅠB-ⅠⅠⅠA族元素の化合物の膜29内でも、ほぼ一定の比が維持される。

【0052】このような結果を促進するには、ⅠB族元素およびⅠⅠⅠA族元素の酸化物を含む材料の存在量を開始材料20内で最大にすることが有利である。100%の目標を達成するには、かかる酸化物は開始材料内のⅠB族元素およびⅠⅠⅠA族元素の含有量の各々の少なくとも95%（モル%）とすることが好ましい。他方、ⅠB族元素およびⅠⅠⅠA族元素の酸化物を、結果として得られるブリカーサー膜27内で最小にすることは、この結果を促進することにも関連している。ブリカーサー膜27はⅠB-ⅠⅠⅠA族元素合金およびⅠⅠⅠA族元素相および/またはⅠB族元素相を含んでいなければならない。100%の目標を達成するには、かかる合金または元素相はブリカーサー膜内のⅠB族元素およびⅠⅠⅠA族元素含有量の各々の少なくとも99%、確実に少なくとも95%（モル%）であることが好ましい。

【0053】依然として図2を参照すると、堆積後、予備的膜25は堆積後処理26内で行われる化学的還元を受け、ブリカーサー膜27が形成される。この堆積後処

理としては大気圧での炉を使ったアニーリング状の熱処理、低圧または高圧でのアニーリング、プラズマ内でのアニーリング、高速熱アニーリング、マイクロウェーブまたは誘導加熱またはレーザーアニーリングが挙げられる。堆積後処理26が1回の熱処理工程しか含まない場合、その雰囲気は予備的膜25内に存在する酸化物粒子から酸素を除くことができる還元剤を含むことが重要であり、または堆積後処理26が2回以上の熱処理を含む場合、最終熱処理の雰囲気は予備的膜25内に存在する酸化物粒子から酸素を除くことができる還元剤を含むことが重要である。かかる還元剤としては水素(H_2)、一酸化炭素(CO)およびメタン(CH_4)が挙げられるが、これらに限定されるものではない。この雰囲気は更に、窒素(N_2)、アルゴン(Ar)およびヘリウム(He)のような不活性ガスを含んでもよいが、予備的膜25内の酸化物の還元を阻害したり、ⅠB族元素材料およびⅠⅠⅠA族元素材料の合金（非酸化物）または元素相から実質的に構成されるブリカーサー膜27の形成を阻害するような化学的種は含んではならない。例えばこの雰囲気は硫黄およびセレンのようなⅠⅠA族元素のいずれかを含んではならない。雰囲気中にこれら元素が存在した場合、セレン化物および硫化物相が形成され、この相によりデバイス製造に適した電気的性質および構造的性質を有することができなくなるからである。

【0054】堆積後処理26から得られるブリカーサー膜27は、合金状または元素状のⅠB族元素およびⅠⅠⅠA族元素の金属相から実質的に成る。このブリカーサー膜27はⅠB族元素、ⅠⅠⅠA族元素およびⅠB族元素とⅠⅠⅠA族元素との合金を含むことができる。これら合金相は CuIn 、 CuIn_2 、 $\text{Cu}_{1-x}\text{In}_x$ 、 Cu_9In_4 、 Cu_7In_3 、 $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ 、 CuGa_2 、 Cu_9Ga_2 およびそれらの合金を含むが、これらにのみ限定されるものではない。

【0055】ⅠⅠ族元素を提供する処理工程28は、熱を加えた状態でのブリカーサー膜27とⅠⅠ族元素、例えばS、SeまたはTeとの反応を行う。反応をするためのⅠⅠ族元素はガス相を通して供給できるし、またブリカーサー膜27に堆積させ、熱を加えた状態でこの膜と反応させてもよい。セレン化物を成長させる場合、アニール雰囲気は H_2Se 、 $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ またはSeの蒸気を含んでもよい。硫化物を成長させる場合、 H_2S 、 CS_2 またはSの蒸気を使用できる。硫化セレン化層に対してはアニール雰囲気内でSを含む種とSeを含む種との混合物を使用することができ、また、あるタイプのⅠⅠ族元素、例えばSeをブリカーサー膜27に堆積し、他の1つの元素、例えばSを反応工程28中にアニール雰囲気から供給してもよい。ⅠⅠ族元素を提供する処理工程28におけるアニール温度は 350°C ~ 700°C の範囲とすることができ、好ましい範囲は 400°C ~ 600°C である。アニー

ル時間はアニール温度によって決まり、約5分～約3時間まで変わることができ、炉を使ったアニーリングを使用する場合には、約15分～約1時間が好ましい。高速熱アニーリングを使用する場合には時間をより短くすることも可能である。

【0056】

【実施例】本発明の好ましい実施例では、ソース材料23のI/IIIモル比は0.8以上であり、かつ1.0以下であり、このモル比は比較的均一にブリカーサー膜27へほぼ移行される。図2を参照すると、本ケースではIB-IIIA-VIA族元素化合物の膜29のモル比はソース材料23のI/III比に極めて近い。これとは異なり、I/III比が1.0～1.2までのソース材料23を調製し、図2において番号24、25および26で表示された適当な工程を経て、ほぼ同じ比を有するブリカーサー膜27を得ることができる。次に、VIA族元素を提供する処理工程28の間では、化合物膜29に別のIII族元素を添加し、全体のI/III比を(0.8以上としながら)1.0以下の所望する範囲にすることができる。

【0057】実施例1 (Cu-In合金層を成長させるためのCuO+In₂O₃インクの使用)

硫酸Cuおよび硫酸In、すなわちCuSO₄およびIn₂(SO₄)₃の水溶液からCu水酸化物とIn水酸化物との混合物を沈殿させた。こうして得られた沈殿物を洗浄し、濾過し、130℃で乾燥し、初期粉体とした。この初期粉体のCu/Inモル比は0.9であった。この初期粉体をアルミナの坩堝内に入れ、20時間の間炉内で550℃にて空気中で熱処理した。この熱処理工程を3回繰り返し、各サイクルの終了時に粉体を冷却させ、再び加熱する前に十分に混合した。この結果得られる酸化物開始材料20は色がダークブラウンであり、密に混合されたCuO+In₂O₃から実質的に成っていた。この酸化粉体を使って水性インクを調製した。このインク製造プロセスでは、水と分散剤(ロームアンドハース社によりタモール(Tamol)の名称で販売されている)を酸化物粉体に加え、この混合物と酸化ジルコン製ボールをボールミルのアルミナジョーへ入れ、42時間の間、混合物を微粉碎した。タモールを用いない、混合物内の酸化粉体の量は30%(重量)に対応し70%が水であった。タモールの量は酸化物粉体の1%であった。カップコーティング(ドクターブレード技術)を使ってMo/ガラス基板にこのインクをコーティングした。こうして得られた酸化物予備膜25を約60℃で高温プレート上で乾燥した。使用したコーティングカップは0.5ミル(12.7μm)の開口部を備えたエッジを有していた。この2層式基板は、(図1において番号10および11で示されるような)ガラス製のサブ層とMoのコーティングから製造された。このガラスは在庫されており、入手の容易なソーダ石灰ガラス

の従来部品であった。かかるガラスは一般に約15～17重量%の酸化ナトリウムを含む。この乾燥の結果得られる膜は約6μmの厚みであった。乾燥後、X線解析によりガラス/Mo/酸化物の構造を分析した。図11に、対応する部分のこのデータが示されている。AおよびBと表示されたピークはIn₂O₃。相およびCuO相とそれぞれ関連している。Moのピークはガラス基板上のMoコーティングによるものであり、このデータは実際にはインクの化学的組成は実質的にIn₂O₃。およびCuOであることを示している。次に、チューブの炉内にガラス/Mo/酸化物の構造体を入れ、流れる20容積%のH₂+Arガス内で、45分間385℃でこれをアニールした。図12にこの結果得られるブリカーサー膜27に対するX線解析データが示されており、このデータはCu, In。(Cと表示されたピーク)相およびIn(Dと表示されたピーク)相が形成されることを示している。しかしながら、Aと表示されたピークが存在することによって示されるように、まだかなりの量のIn₂O₃。相が存在する。H₂を含む雰囲気内で同じガラス/Mo/酸化物構造体の別の試験片をアニールしたが、この時の温度は465℃で、加熱時間は20分間であった。図13に、この結果生じるブリカーサー膜27に対するX線解析データが示されている。CおよびDで表示された顕著なピークのすべては、それぞれCu-In合金相およびIn相に関連している。酸化物のピークは観察されない。このことは、低コストのソーダ石灰ガラス基板に匹敵する温度での低コストプロセスにより、IB-IIIA族元素合金およびIB族元素および/またはIII族元素相しか実質的に含まない層を、本発明が製造できることを実証している。

【0058】実施例2 (アクティブデバイスを実証するためのCuO+In₂O₃インクの使用)

実施例1のように、0.9の一定のCu/In比を有するCu水酸化物+In水酸化物の混合物を得たが、硫酸塩以外の硝酸塩、すなわちCu(NO₃)₂およびIn(NO₃)₃を使用した点が異なっている。次に、この初期粉体の一部を実施例1のように550℃で空気中で熱処理し、実施例1に記載した方法と同じ方法を使ってインクを形成した。1.0ミル(25.4μm)の開口部を備えたエッジを有するカップを使って、カップコーティング技術により実施例1と同じ形状のMo/ガラス基板(ソーダ石灰ガラス)にダークブラウンのインクをコーティングした。こうして得られた酸化物の予備膜25を、まず約60℃で高温プレート上で乾燥し、60分間、365℃で空気中にてアニールした。この膜は約5μmの厚みであった。このアニールを行わなくても良好な品質の膜が製造された。しかしながら、空気中のアニーリングは恐らくは分散剤の有機物が除去されたことにより、膜の核形成特性を改善した。乾燥およびアニール後、チューブ炉内へガラス/Mo/酸化物の構造体を入

れ、流れる50%の $H_2 + Ar$ ガス混合物内で酸化物の還元を実行した。この炉の温度は25分以内に495℃まで上昇させ、更に60分間、この温度に維持した。 $Cu-In$ 合金（恐らく元素相である）の、この結果得られるブリカーサー膜27は、金属状に見え、これをセレン化チャンバ内に入れた。1時間の間、425℃の温度で5%の $H_2Se + N_2$ 雰囲気内でセレン化プロセスを実行した。こうして得られた $CuInSe_2$ 化合物の膜29の電子的質を評価するために、この層を使って $CuInSe_2/CdZnS$ ソーラー電池デバイスを製造した。デバイス製造工程に対し、当技術分野で公知となっている標準的方法を使用した。一般に使用されている化学的浴堆積技術により、 $CdZnS$ の薄い層をコーティングした。堆積浴は5mlの0.5モルの酢酸亜鉛と、10mlの1.0モルの酢酸カドミウムと、7mlのトリエタノールアミンと、4.5mlの水酸化アンモニウムと、55mlの蒸留水とから構成されていた。溶液を55℃に加熱し、次に溶液を含むビーカー内にサンプルを入れた。次にビーカー内に12mlの1.0モルのチオ尿素を添加し、 $CdZnS$ の堆積を開始し、この堆積を10分間続けた。基板上に形成された $CuInSe_2$ 膜を浴内に浸漬したので、この堆積により基板の裏面に $CdZnS$ の別の層が堆積されたが、この層をHCl内に浸漬した綿棒を使って除去した。 CdS の堆積の後に亜鉛源としてジエチル亜鉛を使用し、酸素源として水蒸気を使用する、広く使用されている金属有機化学的気相法（MOCVD）技術により、透明な ZnO 層の堆積を行った。この ZnO 層のシート抵抗値は平方当たり約10オームであった。0.09cm²のソーラー電池を分離し、特性を測定した。図14は、変換効率が9.3%の、この方法によって製造された代表的なデバイスの電流対電圧（I-V）特性を示す。この結果は、本方法がソーラー電池のようなアクティブ電子デバイスを製造するのに適した電子的性質を有する材料を製造できることを実証している。

【0059】実施例3（アクティブデバイスを実証するための $Cu_2In_2O_5 + In_2O_3$ インクの使用）
実施例2で得られた初期粉体の一部を、実施例2の場合と同じように空気内で熱処理したが、今回はアニール温度を550℃～850℃まで高めた。この結果得られた粉体は色が緑色であり、X線解析データはこのような高温の熱処理中に CuO 粉体と In_2O_3 粉体が反応し、 $Cu_2In_2O_5$ 化合物が形成されたことを示している。 Cu/In 比は0.9であったので、X線解析データは粉体内に In_2O_3 相が存在することも示していた。実施例1に記載した方法と同じ方法を使用し、この緑色の初期粉体を使ってインクを調製した。1.0ミルの開口部を備えたエッジを有するカップを使うカップコーティング技術により、実施例1と同じ形状の $Mo/$ ガラス基板（ソーダ石灰ガラス）にインクをコーティング

した。こうして得られた緑色の酸化物予備的膜25をまず約60℃で高温プレート上で乾燥し、次に60分間、365℃で空気中にてアニールした。この結果得られた膜は約3μmの厚みを有していた。乾燥およびアニール後、チューブ炉内へガラス/ $Mo/$ 酸化物の構造体を入れ、流れる50%の $H_2 + Ar$ ガス混合物内で酸化物の還元を実行した。この炉の温度は25分以内に495℃まで上昇させ、更に60分間、この温度に維持した。 $Cu-In$ 合金（元素相の相であり得る）の、この結果得られるブリカーサー膜は、金属状に見え、これをセレン化チャンバ内に入れた。1時間の間、425℃の温度で5%の $H_2Se + N_2$ 雰囲気内でセレン化プロセスを実行した。こうして得られた $CuInSe_2$ 化合物の膜29の電子的質を評価するために、この層を使って $CuInSe_2/CdZnS$ ソーラー電池デバイスを製造した。電池製造工程は実施例2の場合と同じであったが、このケースのデバイスは1cm²の広さを有しており、実施例2のデバイスよりも広がった。図15には11.7%の変換効率を有する、この方法によって製造される代表的なデバイスのI/V特性が示されている。図16には同じデバイスのスペクトル応答が示されている。このデバイスの高い効率だけでなく、スペクトル応答が比較的平坦となっていることにより、本発明が高品質のI-B-I-I-A-V-I-A族元素吸光膜を製造できることを実証している。

【0060】実施例4（12%を超える効率を有するソーラー電池デバイスの実証）

実施例2のような硝酸 Cu および硝酸 In の水溶液から Cu 水酸化物と In 水酸化物との混合物を沈殿させた。こうして得られた沈殿物を洗浄し、濾過し、130℃で乾燥し、初期粉体とした。この初期粉体の Cu/In モル比は0.9であった。この初期粉体をアルミナの坩堝内に入れ、20時間の間炉内で550℃にて空気中で熱処理した。この熱処理工程を3回繰り返す、各サイクルの終了時に粉体を冷却させ、再び加熱する前に十分に混合した。この結果得られた酸化物の開始材料20は色がダークブラウンであり、密に混合された $CuO + In_2O_3$ から実質的になっていた。この酸化粉体を使って水性インクを調製した。このインク製造プロセスは、実施例1と同じであったが、分散剤がタモールとサッカロースであり、それぞれの重量パーセントは酸化物の粉体の0.5%および2%に対応し、分散剤を用いない場合の酸化物粉体は水の50重量%に対応した点が異なっていた。0.5ミル（12.7μm）の開口部を備えたエッジを有するカップを使って、カップコーティング技術により実施例1と同じ形状の $Mo/$ ガラス基板（ソーダ石灰ガラス）にインクをコーティングした。こうして得られた酸化物の予備的膜25を約60℃で高温プレート上で乾燥し、45分間、365℃にて空気中にてアニールした。この結果得られた膜は約4μmの厚みを有してい

た。乾燥およびアニール後、チューブ炉内へガラス/Mo/酸化物構造体を入れ、流れる50%の $H_2 + Ar$ ガス混合物内で酸化物の還元を実行した。この炉の温度は60分以内に495℃まで上昇させ、更に60分間、この温度に維持した。Cu-In合金（元素状の相であり得る）の、この結果得られる膜をセレン化チャンバ内に入れた。1時間の間、425℃の温度で5%の $H_2Se + N_2$ 雰囲気内でセレン化プロセスを実行した。こうして得られた $CuInSe_2$ 化合物層を使ってソーラー電池デバイスを製造した。この製造工程は実施例2に示された工程と同じであった。図17に代表的な 0.09 cm^2 の面積のデバイスのI-V特性が示されている。この全領域に基づくこのデバイスの変換効率は12.4%である。アクティブ領域の効率は13.3%であり、これまで真空でない技術により処理された最も効率的なIB-IIIA-VA族元素デバイスのうちの1つとなっている。

【0061】上記実施例の各々において、ナトリウムを含むソーダ石灰ガラスを使用した。かかるガラス上に堆積される膜に対し、Naは $CuInSe_2$ に対する、自然に提供されたドーパントとして働き、この結果、ドーピングが望ましいと仮定すれば、別のドーピングを行うことは不要である。ドーピングのアイデアはドーパされる材料内に極めて少ないパーセントのドーパントしか存在しないと仮定しており、一般に追加される各ドーパントは約1モル%よりも少ない原子であり、これら原子を材料内または配合剤内で置換することができる。現実には、材料内のドーパントとして、この1モル%のうちの一部しか電子的にアクティブとならず、一般にこの1%のうちの約1%よりも少ない量しかアクティブにならない。

【0062】上記実施例では、基板からのドーピングは化合物膜およびこれを使用するデバイスによって得られる効率に大きく寄与すると予想され、この予想される結果は、かかるドーピングがない場合、大幅に確実でなくなる。従って、基板からのドーピングがない場合、他の手段、例えば1つ以上の材料の配合剤内にドーパントを直接混入することによりドーピングを行うことが、使用する特定のプロセスの予想される特徴となる。

【0063】これまで述べた基本的方法は、化合物膜内におけるIIIB族元素（単数または複数）に対するIB族元素（単数または複数）のモル%比が0.6以上であり、かつ1.0以下の場合に、大幅に確実な結果が得られる。この比が増加するにつれ、それに対応し、結果も改善されるので、一般に0.80以上であり、かつ1.0以下であることがより望ましい。この程度までのドーピングを使用することにより、低い側での比を補償できる。従って、ドーピングと共に、例えば0.6のI/II比はドーピングを行わない場合のかなり高い比に匹敵する結果が得られると予想される。また、既に示した

ように、実用的であると予想される1.2までの開始比であれば、1.0よりも大の開始比または中間比（しかし、例えばVIA族元素提供工程28の終了までに1.0よりも小に減少させる）が提供されてもよく、これによってかなり確実な結果が得られる。

【0064】上記方法は、ある範囲の適用性、例えば大規模な発電用のソーラー電池から医療センサのようなミニチュアデバイス用の部品までの適用性を有する。少なくとも1平方フィート、好ましくは4~8平方フィートの大きいデバイスを製造すると、上記結果に基づき、約12%ほど大きく、少なくとも10%の効率が得られる。最終的に大きなモジュールにおいて15%の効率が得られるが、（本発明を使用したのであれば）驚くほどのことではない。

【0065】説明を簡単にするために、これまでの説明は主に $CuInSe_2$ に基づく構造、およびIB-IIIA-VA族元素の化合物膜に主に集中させていた。しかしながら、これらIB-IIIA-VA族元素の化合物膜に置換することも可能であると理解すべきである。適用できる族からの好ましい元素としては、IB族元素からのCu、IIIA族元素からのGaおよびIn、VIA族元素からのS、SeおよびTe、IIB族元素からのZnおよびCd、IVA族元素からのシリコン（Si）、ゲルマニウム（Ge）および錫（Sn）、およびVA族元素からのリン（P）、ヒ素（As）およびアンチモン（Sb）がある。IIB-IIIA-VA族元素化合物膜に対する好ましい元素の代表的な酸化物の例としては、 CdO 、 ZnO 、 GeO_2 、 SnO_x およびそれらの化合物または固体溶液（ここで $0 < x \leq 2$ ）である。

【0066】更に、代表的な還元剤の例は、 H_2 、 CO 、 CH_4 およびCがあり、Pを含むガス、例えばフォスファインを使った気相を通し、VA族元素が一般に導入される。IB-IIIA-VA族元素材料に対する好ましいドーパントは、IA族元素、例えばLi、Na、KおよびCs、およびVA族元素、例えばP、As、SbおよびBiがある。このドーパントはこのドーパントが置き換わる材料の約1モル%以下でなければならない。IIB-IIIA-VA族元素の化合物膜に関して、これらに好ましいドーパントはIA、IBおよびIIIA族からの元素である。基本的には化合物膜に対して変更を行う場合、上記説明は類似により異なる化合物の膜12以外の、図1のソーラー電池の同じ部品を含むIIB-IIIA-VA族元素化合物の膜に対しても適用される。

【0067】当然ながら上述した請求の範囲およびその均等物によって定義される発明の精神および範囲から逸脱することなく、特定の状況および応用例によっては、これまで詳細に述べた方法およびデバイスにおいて種々の変形および変更を行うことができることは明らかとな

ろう。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明により製造されたソーラー電池の横断面図である。

【図2】本発明により、元素の3つのグループを含む化合物半導体薄膜を成長させるのに使用できる方法の工程を示すフローチャートである。

【図3】本発明に係わる開始材料の組成を示す略図である。

【図4】インクを形成するための工程として液体と混合される開始材料の粉末を略図で示す。

【図5】インクを形成するためにボール微粉砕加工を受ける、粉末を含む液体を略図で示す。

【図6】大きい基板上に堆積される、微粉砕されたインクを略図で示す。

【図7】堆積されたインクが熱を加えることにより乾燥される状態にある基板を略図で示す。

【図8】基板上に堆積され、乾燥された材料をアニールするために熱を加える状態を略図で示す。

【図9】還元雰囲気内に入れられ、熱が加えられる基板上に堆積され、アニールされた材料を略図で示す。

【図10】第3グループからの単一または複数の元素を含む雰囲気内に入れられ、基板上に第3グループの化合物*

*物膜を形成するように加熱されている、還元雰囲気内に入れられ、熱処理を受けた後の基板および堆積された材料を略図で示す。

【図11】条件を若干変えた場合の、本発明に従い、 CuInSe_2 化合物膜の成長に適用されるいくつかの段階で得られたX線回折データを示す。

【図12】条件を若干変えた場合の、本発明に従い、 CuInSe_2 化合物膜の成長に適用されるいくつかの段階で得られたX線回折データを示す。

【図13】条件を若干変えた場合の、本発明に従い、 CuInSe_2 化合物膜の成長に適用されるいくつかの段階で得られたX線回折データを示す。

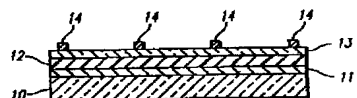
【図14】本発明に従い成長された CuInSe_2 膜が製造されたソーラー電池の露光時のI-V特性を示す。

【図15】本発明の別の実施例に係わる、 CuInSe_2 膜が製造されたソーラー電池の露光時のI-V特性を示す。

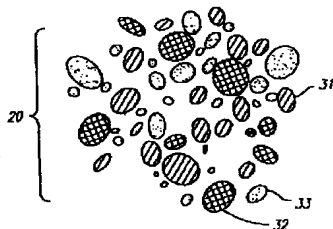
【図16】図15のソーラー電池のスペクトル応答を示す。

【図17】本発明の更に別の実施例に係わる、 CuInSe_2 膜が製造されたソーラー電池の露光時のI-V特性を示す。

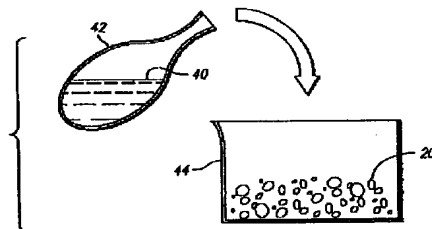
【図1】



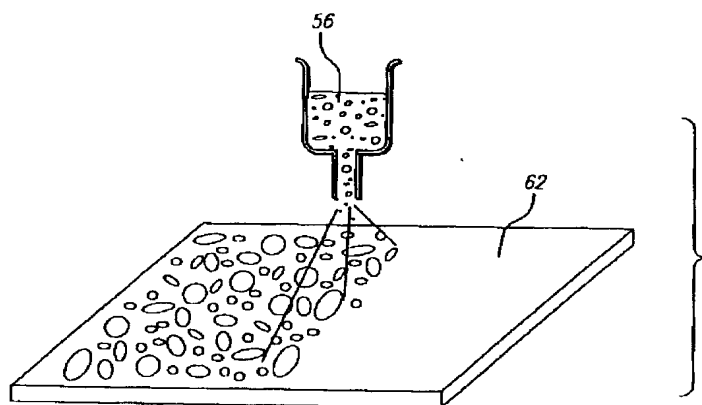
【図3】



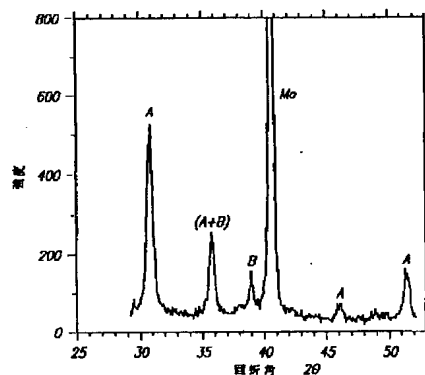
【図4】



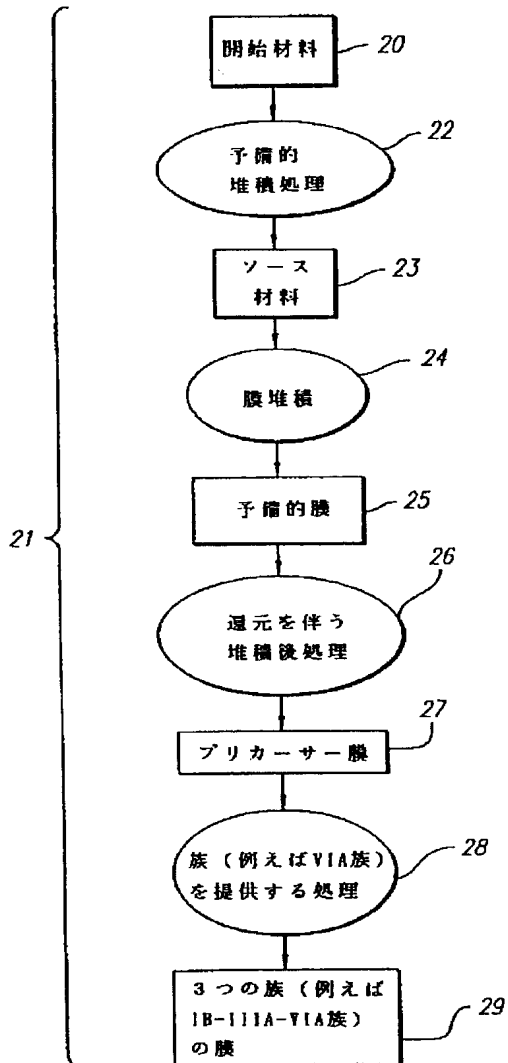
【図6】



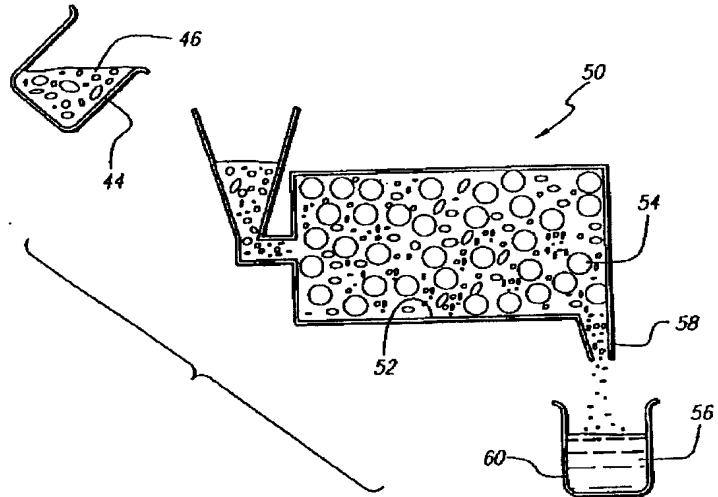
【図11】



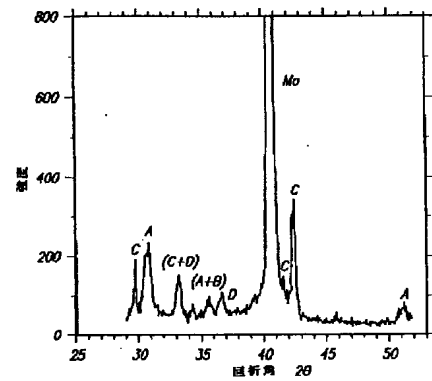
【図2】



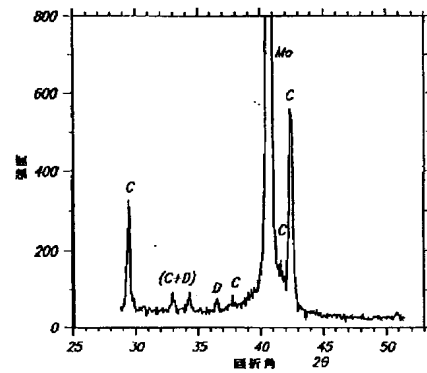
【図5】



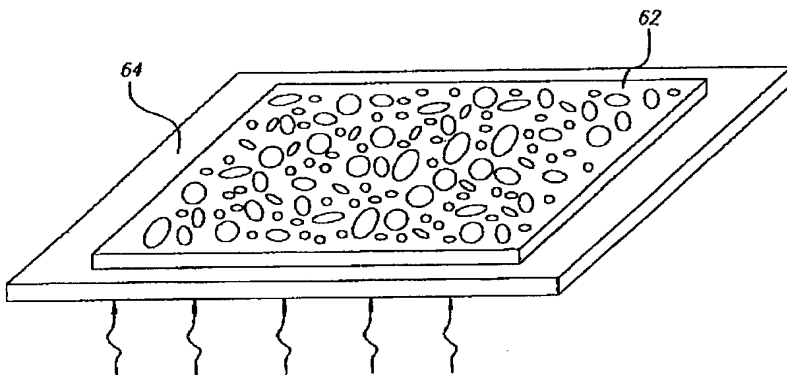
【図12】



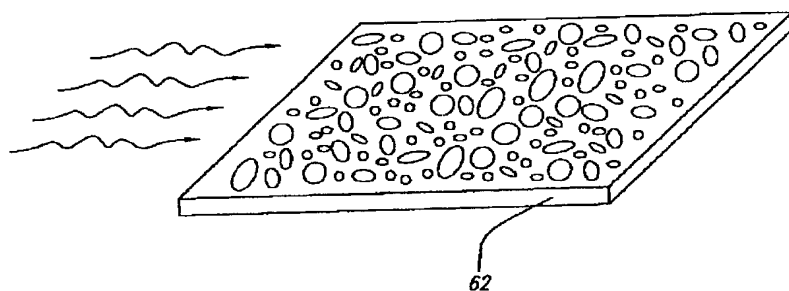
【図13】



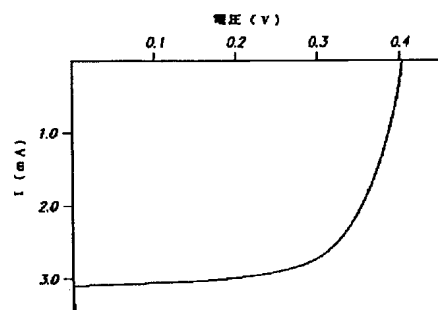
【図7】



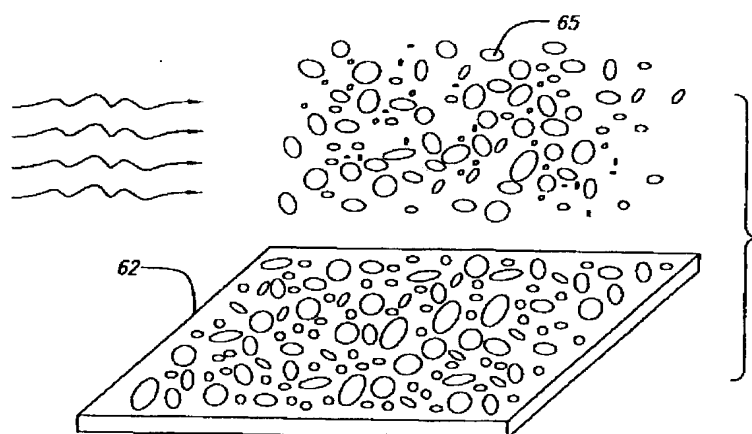
【図8】



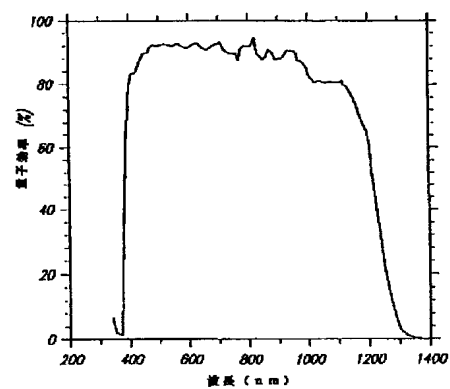
【図14】



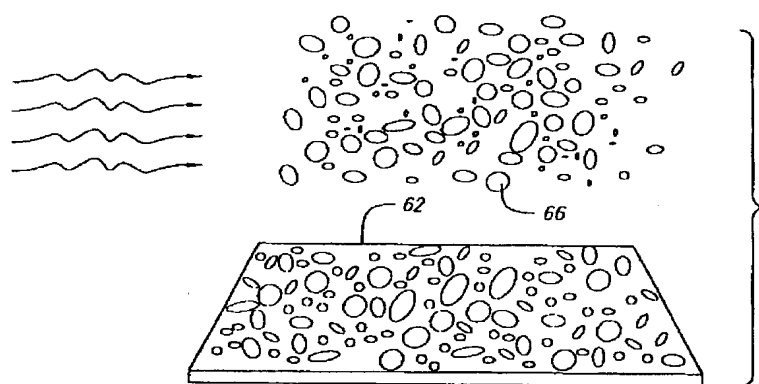
【図9】



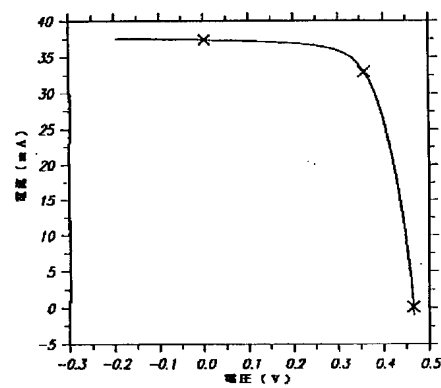
【図16】



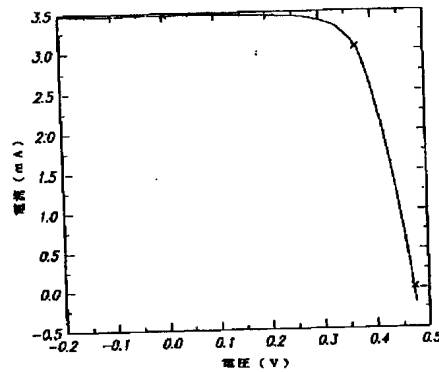
【図10】



【図15】



【図17】



フロントページの続き

(72)発明者 ヴァイジェイ ケイ、 カブール
 アメリカ合衆国、カリフォルニア州
 90301, イングルウッド, アビエーション
 ブールバード 8635, インターナシ
 ナル ソーラー エレクトリック テクノ
 ロジー インコーポレイテッド内

(72)発明者 ビューレント エム、 ベイソール
 アメリカ合衆国、カリフォルニア州
 90301, イングルウッド, アビエーション
 ブールバード 8635, インターナシ
 ナル ソーラー エレクトリック テクノ
 ロジー インコーポレイテッド内

(72)発明者 クライグ アール、 レイドホルム
 アメリカ合衆国、カリフォルニア州
 90301, イングルウッド, アビエーション
 ブールバード 8635, インターナシ
 ナル ソーラー エレクトリック テクノ
 ロジー インコーポレイテッド内

(72)発明者 ロバート エイ、 ロウ
 アメリカ合衆国、カリフォルニア州
 90301, イングルウッド, アビエーション
 ブールバード 8635, インターナシ
 ナル ソーラー エレクトリック テクノ
 ロジー インコーポレイテッド内